

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000044923 A**

(43) Date of publication of application: **15 . 02 . 00**

(51) Int. Cl

C09J201/00
C09J 4/06
C09J 11/06

(21) Application number: **11027440**

(22) Date of filing: **04 . 02 . 99**

(30) Priority: **27 . 05 . 99 JP 10146155**

(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **ISHIZAWA HIDEAKI**
MIURA MAKOTO

**(54) CURABLE ADHESIVE COMPOSITION AND
CURABLE ADHESIVE SHEET**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable adhesive composition which exerts a high peel adhesion strength after curing, is stored at an ordinary temperature and has a high shelf stability and a curable adhesive sheet.

SOLUTION: A curable adhesive composition contains an adhesive polymer, a photo-cationic polymerizable compound, a compound containing at least one phenol group and a triazine ring or imino group in the molecule

and a photo-cationic polymerization initiator, wherein the adhesive polymer is mixed in a proportion of 40 to 90 pts.wt. against 100 pts.wt. the total of the adhesive polymer and the photo-cationic polymerizable compound, and the compound containing at least one phenol group and a triazine ring or imino group in the molecule and the photo-cationic polymerization initiator are mixed at proportions of 0.1 to 10 pts.wt. and 0.01 to 10 pts.wt., respectively, against 100 pts.wt. the total of the adhesive polymer and the photo-cationic polymerizable compound. Furthermore, a curable adhesive sheet comprises these.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-44923
(P2000-44923A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000. 2. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 J 201/00		C 0 9 J 201/00	
4/06		4/06	
11/06		11/06	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平11-27440	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成11年2月4日 (1999. 2. 4)	(72) 発明者	石澤 英亮 京都市南区上鳥羽上臈子町2-2 積水化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-146155	(72) 発明者	三浦 誠 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成10年5月27日 (1998. 5. 27)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 硬化型粘接着剤組成物及び硬化型粘接着シート

(57) 【要約】

【課題】 硬化後に高い剥離接着力を示し、常温保存可能であり、かつ貯蔵安定性に優れた硬化型粘接着剤組成物及び硬化型粘接着シートを得る。

【解決手段】 粘着性ポリマーと、光カチオン重合性化合物と、分子内に1つ以上のフェノール基と、トリアジン環又はイミノ基を含む化合物と、光カチオン重合開始剤とを含み、前記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部において、粘着性ポリマーが40～90重量部の割合で配合されており、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、前記分子内に1つ以上のフェノール基と、トリアジン環又はイミノ基を含む化合物が0.1～10重量部、光カチオン重合開始剤が0.01～10重量部の割合で配合されている硬化型粘接着剤組成物及びこれらからなる硬化型粘接着シート。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A：粘着性ポリマーと、

B：光カチオン重合性化合物と、

C：分子内に 1 つ以上のフェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物と、

D：光カチオン重合開始剤とを含み、

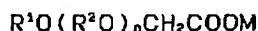
前記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部において、粘着性ポリマーが 40～90 重量部の割合で配合されており、

前記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部に対し、前記分子内に 1 つ以上のフェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物が 0.1～10 重量部、前記光カチオン重合開始剤が 0.01～10 重量部の割合で配合されていることを特徴とする硬化型粘接着剤組成物

【請求項 2】 A：粘着性ポリマーと、

B：光カチオン重合性化合物と、

C：窒素原子、硫黄原子または磷原子を分子内に少なく *

(構造式 (1) において、n は 1～30 の整数、R¹、R² はそれぞれ、炭素数 1～30 の 1 価または 2 価の炭化水素基、M は水素またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属を示す)

D：光カチオン重合開始剤とを含み、

前記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部において粘着性ポリマーが 40～90 重量部の割合で配合されており、

粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部に対し、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸もしくはポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートが 0.01～30 重量部、光カチオン重合開始剤が 0.01～10 重量部の割合で配合されていることを特徴とする硬化型粘接着剤組成物。

【請求項 4】 A：粘着性ポリマーと、

C：ウレタン変性エポキシ樹脂を含む光カチオン重合性化合物と、

D：光カチオン重合開始剤とを含み、

粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部において粘着性ポリマーが 40～90 重量部の割合で配合されており、

ウレタン変性エポキシ樹脂が、光カチオン重合性化合物中の 0.5～100 重量%の割合で配合されており、光カチオン重合開始剤が粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部に対し 0.01～10 重量部の割合で配合されていることを特徴とする硬化型粘接着剤組成物。

【請求項 5】 A：粘着性ポリマーと、

B：光カチオン重合性化合物と、

C：ウレタンアクリレートオリゴマーと、

D：光カチオン重合開始剤とを含み、

* とも 1 つ以上含む酸のエステル、アルキルニトロ化合物、スルフィン及びフッ素化合物からなる群から選択した少なくとも 1 種の化合物 C-1 と、

D：光カチオン重合開始剤とを含み、

前記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部において、粘着性ポリマーが 40～90 重量部の割合で配合されており、

上記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部に対し、前記化合物 C-1 が 0.1～30 重量部、前記光カチオン重合開始剤が 0.01～10 重量部の割合で配合されていることを特徴とする硬化型粘接着剤組成物。

【請求項 3】 A：粘着性ポリマーと、

B：光カチオン重合性化合物と、

C：下記の構造式 (1) で示すポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸もしくはポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートと、

【化 1】



粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部において粘着性ポリマーが 40～90 重量部の割合で配合されており、

粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部に対してウレタンアクリレートオリゴマーが 0.1～200 重量部、光カチオン重合開始剤が 0.01～10 重量部の割合で配合されていることを特徴とする硬化型粘接着剤組成物。

【請求項 6】 A：粘着性ポリマーと、

B：光カチオン重合性化合物と、

C：テルペンフェノール樹脂と、

D：光カチオン重合開始剤とを含み、

粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部において粘着性ポリマーが 40～90 重量部の割合で配合されており、

粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部に対し、テルペンフェノール樹脂が 0.01～60 重量部、光カチオン重合開始剤が 0.01～10 重量部の割合で配合されていることを特徴とする硬化型粘接着剤組成物。

【請求項 7】 A：リン酸 (メタ) アクリレートとを共重成分として含む (メタ) アクリレート系共重合体よりなる粘着性ポリマーと、

B：光カチオン重合性化合物と、

D：光カチオン重合開始剤とを含み、

前記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部において粘着性ポリマーが 40～90 重量部の割合で配合されており、

光カチオン重合開始剤が、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計 100 重量部に対し 0.1～10 重量部の割合で配合されていることを特徴とする硬化型

粘接着剤組成物。

【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれかに記載の硬化型粘接着剤組成物からなる硬化型粘接着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、常態では粘着性すなわち感圧接着性を示し、光を照射することにより硬化される硬化型粘接着剤組成物及び硬化型粘接着シートに関し、より詳細には、硬化後に高い剥離接着力を示し、かつ貯蔵安定性に優れた硬化型粘接着剤組成物及び硬化型粘接着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、接着剤や粘着剤の欠点を補うものとして、粘接着剤が種々提案されている。すなわち、粘接着剤は、接合時には感圧接着性により粘着剤と同様に簡便に適用することができ、接合後には何らかの方法で硬化されて、接着剤と同等の接着力を発現するものである。

【0003】 特開昭 63-193980 号公報には、アクリル系モノマー、光ラジカル重合開始剤及び熱硬化性エポキシ樹脂を配合してなる組成物に光を照射してアクリル系モノマーを重合することによりアクリル系ポリマーを生成させてなるアクリル系粘接着剤が開示されている。ここでは、使用に際してはアクリル系ポリマーにより感圧接着性が発揮されるので、被着体に対して粘着剤と同様にして適用することができる。接合後に加熱することにより熱硬化性エポキシ樹脂が加熱硬化し、接着強度が高められる。

【0004】 特公表 5-506465 号公報には、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、エポキシモノマー、光カチオン重合開始剤及び光ラジカル重合開始剤を含有してなる粘接着剤が開示されている。ここでは、粘接着剤に光を照射することにより、粘着性のアクリル系ポリマーの形成と、エポキシモノマーの重合による硬化が進行する。使用に際しては、形成されたアクリル系ポリマーにより粘着性を示すため、被着体に対し粘着剤と同様にして容易に適用することができ、かつエポキシモノマーの光カチオン重合により硬化が進行しているので、十分な接着力が得られるとされている。

【0005】 さらに、特開平 7-138550 号公報には、液状エポキシ、架橋ゴム粒子及び潜在性硬化剤を配合してなる粘接着剤が開示されている。この粘接着剤では、貼付時には、架橋ゴム粒子により粘着性を有するため、従来の粘着剤と同様に簡便に被着体に適用することができ、かつ貼り合わせ後に熱、光または湿気硬化などの賦活方法により硬化させることにより接着強度を高めることができる。潜在性硬化剤の種類により、様々な硬化方法を採用することができるとされている。

【0006】 また、特開平 9-279103 号公報には、アクリル系ポリマーを用いた粘着性ポリマーと、エ

ポキシ基を有する樹脂と、光カチオン重合開始剤とを含む硬化型粘接着シートが開示されている。ここでは、粘着性ポリマーの感圧接着性により、被着体に容易に貼り合わせることができ、かつ光照射後に硬化反応の進行により高い接着強度を実現することが可能とされている。従って、粘着テープの簡便な作業性と、接着剤の高い接着強度とが兼ね備えられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従来の粘接着剤は、被着体に接合する際には粘着剤と同様にして簡便に適用することができ、粘着成分以外に硬化成分を有するため粘着剤と同様に強固な接着硬化物を与え得るものであるが、接着強度を高めるために種々の硬化方法を採用しているため、被着体に様々な制約があった。

【0008】 例えば、特公平 2-5791 号公報に開示されている粘接着剤では、接着成分の硬化方法として、嫌気性硬化を利用しているので、通気性の布や発泡体のような被着体に用いた場合には、粘接着剤が十分に硬化しないという欠点があった。

【0009】 また、特開昭 63-193980 号公報に開示されている粘接着剤では、硬化がエポキシ樹脂の熱硬化により行われるため、耐熱性が低い材料、例えば塩化ビニル樹脂、ポリエチレンもしくはポリスチレンといったプラスチックや IC のような電子材料の接合には用いることができなかった。また、加熱により硬化が開始するため、粘接着剤を低温で貯蔵する必要があり、保管や運搬時等の取り扱いが煩雑であるという問題もあった。

【0010】 特公表 5-506465 号公報に開示されている粘接着剤は、光の硬化により硬化させるものであるため、接合に際して用いられる被着体が光透過性を有するものでなければならなかった。加えて、アクリル系モノマーを配合成分として含むものであるため、製造時の揮発分により、環境汚染や人体への悪影響が生じるおそれがあった。

【0011】 さらに、特開平 7-138550 号公報に開示されている粘接着剤では常温で液状のエポキシ樹脂に常温で固形の熱可塑性樹脂及び架橋ゴム粒子を使用して、初期粘着性と硬化性を発揮させているが、液状エポキシ樹脂を主成分とするので、仮接着程度の粘着力しか得られない。このため、被着面が粗面であったり曲面であったりすると、剥離や端部の浮き等の密着不良が生じることがあった。また、硬化後の硬化物の弾性率が高く、剥離強度が低いという問題もあった。

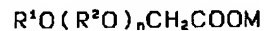
【0012】 他方、特開平 9-279103 号公報に記載の硬化型粘接着シートは、上述したとおり硬化前には十分な粘着力を示し、光を照射して硬化させることにより、十分な接着強度が発現する。しかしながら、この硬化型粘接着シートにおいても、硬化後のシートの剥離強度は用途によっては未だ十分でないことがあった。すな

わち、電子分野におけるICカードの貼り合わせや、FPC（フレキシブルプリント回路基板）に補強板を貼り合わせる用途などに用いた場合、剥離強度が十分でないことがあった。また、半田付けが行われる部品や部材、あるいは発熱を伴う電気・電子部材の製造に際しこの硬化型粘接着シートを用いた場合、硬化後の硬化物の耐熱性が十分でないこともあった。

【0013】本発明の目的は、常温では、高い感圧接着性を示し、被着体に容易に貼付することができ、光の照射により硬化が進行し、十分な接着強度を発現する光硬化型粘接着剤及び光硬化型粘接着シートにおいて、硬化後の剥離接着力がより一層高められており、かつ常温保存可能であり、貯蔵安定性に優れた硬化型粘接着剤組成物及び硬化型粘接着シートを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明に係る硬化型粘接着剤組成物は、A：粘着性ポリマーと、B：光カチオン重合性化合物と、C：分子内に1つ以上のフェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物と、D：光カチオン重合開始剤とを含み、前記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部において、粘着性ポリマーが40～90重量部の割合で配合されており、前記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、前記分子内に1つ以上のフェノール基と、トリアジ



【0018】（構造式（1）において、nは1～30の整数、R¹、R²はそれぞれ、炭素数1～30の1価または2価の炭化水素基、Mは水素またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属を示す）D：光カチオン重合開始剤とを含み、前記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部において粘着性ポリマーが40～90重量部の割合で配合されており、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸もしくはポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートが0.01～30重量部、光カチオン重合開始剤が0.01～10重量部の割合で配合されていることを特徴とする。

【0019】請求項4に記載の発明に係る硬化型粘接着剤組成物は、A：粘着性ポリマーと、C：ウレタン変性エポキシ樹脂を含む光カチオン重合性化合物と、D：光カチオン重合開始剤とを含み、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部において粘着性ポリマーが40～90重量部の割合で配合されており、ウレタン変性エポキシ樹脂が、光カチオン重合性化合物中の0.5～100重量%の割合で配合されており、光カチオン重合開始剤が粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し0.01～10重量部の割合で配合されていることを特徴とする。

*ン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物が0.1～10重量部、前記光カチオン重合開始剤が0.01～10重量部の割合で配合されていることを特徴とする。

【0015】請求項2に記載の発明に係る硬化型粘接着剤組成物は、A：粘着性ポリマーと、B：光カチオン重合性化合物と、C：窒素原子、硫黄原子またはリン原子を分子内に少なくとも1つ以上含む酸のエステル、アルキルニトロ化合物、スルフィン及びフオスフィンからなる群から選択した少なくとも1種の化合物C-1と、D：光カチオン重合開始剤とを含み、前記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部において、粘着性ポリマーが40～90重量部の割合で配合されており、上記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、前記化合物C-1が0.1～30重量部、前記光カチオン重合開始剤が0.01～10重量部の割合で配合されていることを特徴とする。

【0016】請求項3に記載の発明に係る硬化型粘接着剤組成物は、A：粘着性ポリマーと、B：光カチオン重合性化合物と、C：下記の構造式（1）で示すポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸もしくはポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートと、

【0017】

【化2】



【0020】請求項5に記載の発明に係る硬化型粘接着剤組成物は、A：粘着性ポリマーと、B：光カチオン重合性化合物と、C：ウレタンアクリレートオリゴマーと、D：光カチオン重合開始剤とを含み、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部において粘着性ポリマーが40～90重量部の割合で配合されており、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対してウレタンアクリレートオリゴマーが0.1～200重量部、光カチオン重合開始剤が0.01～10重量部の割合で配合されていることを特徴とする。

【0021】請求項6に記載の発明に係る硬化型粘接着剤組成物は、A：粘着性ポリマーと、B：光カチオン重合性化合物と、C：テルペンフェノール樹脂と、D：光カチオン重合開始剤とを含み、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部において粘着性ポリマーが40～90重量部の割合で配合されており、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、テルペンフェノール樹脂が0.01～60重量部、光カチオン重合開始剤が0.01～10重量部の割合で配合されていることを特徴とする。

【0022】請求項7に記載の発明に係る硬化型粘接着剤組成物は、A：リン酸（メタ）アクリレートを共重合成分として含む（メタ）アクリレート系共重合体よりな

る粘着性ポリマーと、B：光カチオン重合性化合物と、D：光カチオン重合開始剤とを含み、前記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部において粘着性ポリマーが40～90重量部の割合で配合されており、光カチオン重合開始剤が、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し0.1～10重量部の割合で配合されていることを特徴とする。

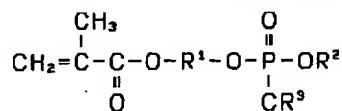
【0023】請求項8に記載の発明は、請求項1～6に記載の発明の硬化型粘着剤組成物のいずれかを用いて構成された硬化型粘着シートである。以下、本発明の詳細を説明する。

【0024】(A：粘着性ポリマー) 本発明において、上記粘着性ポリマーは、感圧接着性を与えるために用いられている。感圧接着性を得るには、被着体に対する濡れ性と凝集力とのバランスが適切であることが必要である。そこで、凝集力を得るために、請求項1～6に記載の発明では、上記粘着性ポリマーとしては、従来より感圧接着剤の主成分として広く用いられている、一般的なゴム、アクリル系ポリマー、シリコン系ポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテルなどからなるものを用いることができる。また、上記粘着性ポリマーは、単独重合体であってもよく、共重合体であってもよい。

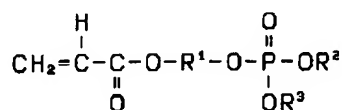
【0025】請求項1～6に記載の発明においては、好ましくは、ガラス転移点が高いアルキルアクリレートの主成分とするアクリル系ポリマーが、該ポリマー単体で適度な感圧接着性を発揮し得るため好適に用いられる。

【0026】好ましいアクリル系ポリマーとしては、例えば、アルキル基の炭素数が2～14であるアルキル(メタ)アクリレートモノマーの単独重合体または共重合体を挙げることができ、より好ましくは、上記アルキル(メタ)アクリレートモノマーと、該アルキル(メタ)アクリレートモノマーと共重合可能な他のビニルモノマーとの共重合体を挙げることができる。

【0027】上記アルキル(メタ)アクリレートモノマーとしては、エチルアクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル*



【0033】



【0034】

* (メタ)アクリレート、イソニル(メタ)アクリレート、イソミリスチルアクリレートなどを例示することができる。

【0028】上記ビニルモノマーとしては、上記アルキル(メタ)アクリレートモノマーと共重合可能な化合物であれば特に限定されず、上記アルキル(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル、エチレン、プロピレン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン(メタ)アクリレート、2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、イソボルニル(メタ)アクリレート、N-アクリロイルモルフォリン、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルピペリジン、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸などを挙げることができる。

【0029】(請求項7に記載の発明における粘着性ポリマー) 請求項7に記載の発明では、粘着性ポリマーとして、アルキル(メタ)アクリレートを主成分とし、これにリン酸(メタ)アクリレートを共重合してなる(メタ)アクリレート系共重合体が用いられる。

【0030】上記アルキル(メタ)アクリレートとしては、前述した粘着性ポリマーに用いられる各種アルキル(メタ)アクリレートをを用いることができる。好ましくは、その単独重合体のガラス転移点(T_g)が20℃以下であるアルキル(メタ)アクリレートが用いられる。アルキル(メタ)アクリレートの単独重合体のガラス転移温度が20℃を超えると、上記共重合体の感圧接着性が低下し、常温で圧着することが困難となることがある。

【0031】上記リン酸(メタ)アクリレートとしては、特に限定されるわけではないが、下記の構造式(2)～(6)で示されるものを例示することができる。

【0032】

【化3】

.....(2)

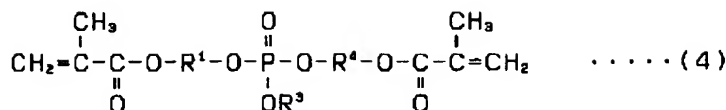
【化4】

.....(3)

【化5】

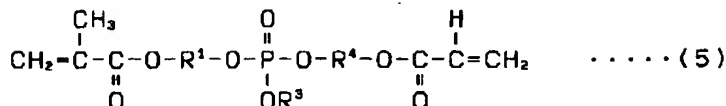
9

10



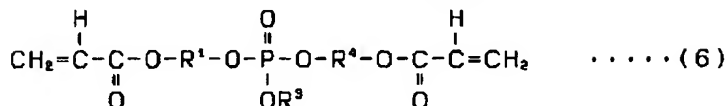
【0035】

【化6】



【0036】

【化7】



【0037】なお、上記構造式(2)～(6)において、R¹、R⁴は、アルキレン基、エステル基またはエーテル基であり、炭素数は1～20；R²、R³は、Hまたはアルキル基、アシル基、アルコキシ基であり、炭素数1～20、好ましくは、R²、R³の少なくとも1つがHである。

【0038】上記のようなリン酸(メタ)アクリレート具体的な例としては、共栄社化学社製、商品名：ライトエステルP-1MやライトエステルP-2Mなどを挙げることができる。

【0039】(B：光カチオン重合性化合物)本発明では、硬化型粘着剤組成物に光を照射して硬化させるために、光カチオン重合性化合物が配合されている。この光カチオン重合性化合物については、分子内に光カチオン重合性の官能基、例えば、水酸基、ビニルエーテル基、エピスルフィド基、エチレンイミン基またはエポキシ基を有する種々のモノマー、オリゴマーまたはポリマーを用いることができる。また、これらの官能基を有するポリマーについても限定されず、アクリル系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリオレフィン系、ポリエーテル系、天然ゴム、ブロック共重合体ゴム、シリコン系などの各種ポリマーを用いることができる。

【0040】上記光カチオン重合性化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。上記光カチオン重合性化合物としては、好ましくは、エポキシ基を有する化合物が用いられる。エポキシ基の開環重合は反応性が高く、かつ硬化時間が短いため、接着工程の短縮を図ることができる。さらに、凝集力及び弾性率も高いため、耐熱性及び接着強度に優れた接着硬化物を得ることができ、例えばプリント回路基板やフレキシブルプリント基板の製造過程における半田付け等の高熱にさらされる工程において、剥離やズレなどの接着異常を効果的に防止することができる。

【0041】上記エポキシ基を有する化合物としては、エポキシ樹脂が好適に用いられる。このエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、フ

エノールノボラック型、クレゾールノボラック型、グリシジルエーテル型、グリシジリアミン型等のエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0042】また、エポキシ基含有オリゴマー(例えば、油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート1001、エピコート1002など)も好適に用いられる。さらに、上記エポキシ基含有モノマーやオリゴマーの付加重合体を用いてもよく、例えば、グリシジル化ポリエステル、グリシジル化ポリウレタン、グリシジル化ポリアクリレートなどを挙げることができる。

【0043】さらに、光カチオン重合性化合物に他の樹脂成分などを配合したり、付加したりして、可撓性や耐クラック性を高めたり、接着力や屈曲力の向上を図ってもよく、このような変性体としては、CTBN(末端カルボキシ基含有ブタジエン-アクリロニトリルゴム)変性エポキシ樹脂；アクリルゴム、NBR、SBR、ブチルゴム、もしくはイソプレンゴムなどの各種ゴムを樹脂分散させたエポキシ樹脂；上記のような液状ゴムで変性されたエポキシ樹脂；アクリル、ウレタン、尿素、ポリエステル、スチレンなどの各種樹脂を添加してなるエポキシ樹脂；キレート変性エポキシ樹脂；ポリオール変性エポキシ樹脂などを用いることができる。

【0044】また、光カチオン重合性化合物の官能基当量としては150～5000g-resin/molであることが好ましい。官能基当量がこれより小さいと、反応性が高まり、照射後に被着体に貼付するまでの作業時間が制約されることがあり、大きすぎると、反応速度が遅くなり、硬化までに長時間を要することがある。もっとも、上記官能基の量は、目的とする反応速度及び硬化物性によって定められるため、一義的には決定されない。

【0045】(粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の配合割合)本発明では、上記粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部において、該粘着性ポリマーが40～90重量部の割合で配合されていることが必要である。40重量部未満では、初期粘

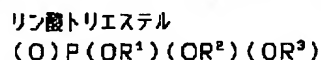
着性が低くなり、90重量部を超えると、硬化後の接着剤の弾性率が低くなり、接着強度が低くなる。

【0046】（請求項1に記載の発明で用いられる分子内に1つ以上のフェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物）請求項1に記載の発明では、上記分子内に1つ以上のフェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物が用いられる。フェノール基とは $-C_6H_5(OH)$ で表される芳香族基であり、トリアジン環とは三つの窒素原子を含む六員複素環であり、イミノ基は $-NH-$ で表される2価の基であり、フェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の両方を含む化合物としては、例えば、市販品として、チバガイギー社製の「イルガノックス565」等が挙げられる。

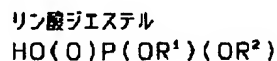
【0047】（請求項2に記載の発明における化合物C-1）請求項2に記載の発明においては、化合物C-1として、窒素原子、硫黄原子または燐原子を分子内に少なくとも1つ含む酸のエステル、あるいはアルキルニトロ化合物、スルフィン、あるいはフォスフィンが用いられる。なお、Rは、それぞれ、アルキル基を示す。

【0048】上記分子内に窒素原子、硫黄原子または燐原子を少なくとも1つ以上含む酸のエステルに用いられる酸としては、特に限定されるわけではないが、例えば、スルフォキシル酸、亜二チオン酸、亜硫酸、チオ亜硫酸、ピロ亜硫酸、硫酸、チオ硫酸、ピロ硫酸、ペルオキソ二硫酸、二チオン酸、多チオン酸、ペルオキシ二硫酸、次亜リン酸、亜リン酸、ピロ亜リン酸、次リン酸、リン酸、ピロリン酸、三リン酸、多メタリン酸、三メタリン酸、四メタリン酸、ペルオキソリン酸、ペルオキシ二リン酸、硝酸、亜硝酸、次亜硝酸等が挙げられる。 30

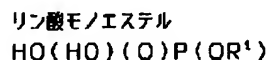
【0049】また、上記酸のエステルは、一般には、 H^*



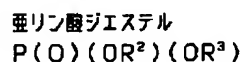
【0054】



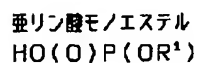
【0055】



【0056】



【0057】



【0058】

* n S_m O_p 、 H_n N_m O_p または H_n P_m O_p (n 、 m 及び p は自然数を示す) の各構造式で表わされるものであり、あるいはこれらの酸の構造を分子内にもつ有機物などであってもよい。

【0050】上記酸を、アルコールなどの水酸基含有有機物と反応させることにより、上記エステルを得ることができる。また、エステルと類似した構造を有するものとして、必要に応じて、上記酸の酸性基($-OH$)の一部もしくは全てを、 H 、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または脂環族炭化水素基で置き換えたものであってもよく、これらの酸の酸性基が脂肪族炭化水素基で置き換えられた構造としては、上記のように、スルフィン $R(O)S(O)R$ 、フォスフィン (R_2PH 、 RPH_2 または PR_3)、アルキルニトロ化合物 (RNO_2) などを挙げることができる。

【0051】請求項2に記載の発明においては、より好ましくは、上記化合物C-1としては、リン酸エステルまたはフォスフィンが用いられる。リン酸エステルとは、リン酸、亜リン酸またはフォスフィン酸をエステル化したものであり、さらに好ましくは、リン酸トリエステル、リン酸ジエステル、リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、亜リン酸モノエステル、フォスホン酸エステルなどが用いられる。また、これらの各種エステルの変性体も好適に用いることができる。

【0052】上記リン酸エステル、リン酸ジエステル、リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、亜リン酸モノエステル、フォスホン酸エステル、フォスフィンの構造は、以下の構造式(7)～(19)のとおりとなる。

【0053】

【化8】



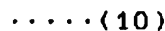
【化9】



【化10】



【化11】



【化12】



【化13】

13

(フォスホン酸エステル例)
 $\text{HO}(\text{O})\text{P}(\text{R}^1)(\text{OR}^2)$
 $(\text{O})\text{P}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{R}^3)$
 $(\text{O})\text{P}(\text{OR}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$
 $(\text{O})\text{P}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$

【0059】

(フォスフィン例)
 $\text{H}_2\text{P}(\text{R}^1)$
 $\text{HP}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$
 $\text{P}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$
 $\text{XP}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)$
 但し、Xは一価の酸基、例えばハロゲン元素

【0060】なお、上記リン酸エステル及びフォスフィンの構造式(7)～(19)において、R1～R4は、Hまたは炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基であり、例えば、アルキル基、フェニル基などを挙げることができる。

【0061】また、必要に応じて、上記脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または脂環族炭化水素基に、任意の置換基を導入してもよい。この場合、R1～R4の炭素数、導入される置換基は同じであってもよく、異なってもよい。

【0062】さらに好ましくは、リン酸エステル分子内に1つ以上の酸性基があることが望ましく、より好ましくは、上記燐原子に直接 $-\text{OH}$ が結合した酸性基を有することが望ましい。このような望ましいリン酸エステルとしては、例えば、 $\text{HO}(\text{O})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ などを挙げることができる。この構造で示されるリン酸エステルとしては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリグレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルジホスフェートが挙げられる。さらに、酸性基を持つリン酸エステルとしては、メチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ビス-2-エチルヘキシルホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、モノイソデシルホスフェート等が挙げられる。

【0063】(請求項3に記載の発明で用いられるポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸またはポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレート)請求項3に記載の発明では、上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸またはポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートが用いられる。

【0064】これらの構造は、上述した構造式(1)すなわち $\text{R}_1\text{O}(\text{R}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{COOM}$ で表わされ

14

.....(12)
(13)
(14)
(15)

【化14】

.....(16)
(17)
(18)
(19)

る。ここで、nは1～30の整数である。nが30を超えると、請求項2に記載の発明に係る硬化型粘着剤組成物における他の成分との相溶性が低下し、均一な組成物を得ることが困難となる。R1は、炭素数1～30の1価の脂肪族炭化水素基である。また、必要に応じて、これらの置換基には任意の置換基が導入されていてもよい。さらに、上記R1で表わされる基は、直鎖であってもよく、分岐を有するものであってもよいが、炭素数が30を超えると、他の成分との相溶性が悪くなり、均一な組成物を得ることが困難となることがある。

【0065】R2は、炭素数が1～30までの任意の2価の脂肪族炭化水素基であり、必要に応じて任意の置換基が導入されているものであってもよい。また、上記R2は、直鎖であってもよく、枝分かれされているものであってもよい。R2の炭素数が30を超えると、他の成分との相溶性が低下し、均一な硬化型粘着剤組成物を作製することが困難となることがある。

【0066】また、Mは、H、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のいずれであってもよい。上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートのより具体的な例としては、上記構造式で示される花王社製、品番：MX-R LM45 (R1またはR2はC12とC14の混合、nの平均値=4.5、M=H)、MX-R LM45 NV (R1またはR2はC12とC14の混合、nの平均値=4.5、M=Na)、MX-R LM100 (R1またはR2はC12とC14の混合、nの平均値=10、M=H)、MX-R LM100 NV (R1またはR2はC12とC14の混合、nの平均値=10、M=Na)などが挙げられる。

【0067】(請求項4に記載の発明で用いられるウレタン変性エポキシ樹脂)請求項4に記載の発明では、ウレタン変性エポキシ樹脂が用いられるが、このウレタン変性エポキシ樹脂とは、エポキシ樹脂骨格中にウレタン結合が導入されている樹脂をいうものとする。このウレタン変性エポキシ樹脂の製造方法については、特に限定されず、エポキシ基と水酸基の両方を分子内に有する化合物の水酸基と、ウレタンプレポリマーのイソシアネート基とを反応させてウレタン結合をエポキシ樹脂中に導

入する方法などを挙げることができる。

【0068】ウレタンプレポリマーとは、 OCN-U-NCO のような一般式で表わし得るポリイソシアネート化合物と、 HO-R-OH のような一般式で表わし得るポリヒドロキシ化合物とを反応させて得られるポリマーをいう。ここで、U及びRは、それぞれ、炭化水素鎖、あるいはポリエーテル鎖、ポリエステル鎖などであるが、必ずしもこれらのものに限定されるものではない。

【0069】例えば、上記ポリイソシアネート化合物としては、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネートなどの1以上のイソシアネート基を有する化合物を挙げることができる。

【0070】上記ポリヒドロキシ化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ひまし油誘導体、ポリテトラメチレングリコール、ラクトンポリオールなどの2以上のヒドロキシル基を有する化合物を挙げることができる。

【0071】上記のようにして得られたウレタンプレポリマーと、エポキシ基及び水酸基の双方を分子内に有する化合物の水酸基とを反応させれば上記ウレタン変性エポキシ樹脂が得られる。

【0072】例えば、直鎖状ウレタン変性エポキシ樹脂としては、グリシドール、エポキシ基を有するレゾールなどの水酸基とウレタンプレポリマーとを反応させたもの；ブランチ型ウレタン変性エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂などの水酸基とウレタンプレポリマーとを反応させたもの；アクリルウレタン変性エポキシ樹脂として、ヒドロキシアクリレートの水酸基とウレタンプレポリマーとを反応させたものを挙げることができる。

【0073】上記のようなウレタン変性エポキシ樹脂の具体的な例としては、例えば、旭電化社製、品番：EPU-6、EPU-15、EPU-16A、EPU-16B、EPU-17T-6、EPU-4、EPU-75X、EPU-86、EPU-73、EPU-78、EPU-11などを挙げることができる。

【0074】（請求項5に記載の発明において用いられるウレタンアクリレートオリゴマー）請求項5に記載の発明では、光重合性オリゴマーとしてウレタンアクリレートオリゴマーが用いられる。このようなウレタンアクリレートオリゴマーとしては、より具体的には、例えば以下の商品名のものを挙げることができる。

【0075】根上工業社製、商品名：アートレジンUN-1000PEP、UN-9000PEP、UN-9200A、UN-1255、UN-2500、UN-5200、UN-2111A、UN-3320HA、UN-3320HC、UN-1101T、UN-1102、UN-1200TP、UN-6060PTM、SH-380G、SH-500、SH-9832

東亜合成社製、商品名：アロニックスM-1100、アロニックスM-1200

新中村化学社製、商品名：NKエステルU-108-A、NKエステルU-4HA

大阪有機社製、商品名：ビスコート812、ビスコート813、ビスコート823

山陽国策パルプ社製、商品名：USA-10

日本合成化学社製、商品名：XP-4200B、XP-7000B、XP-2700B、XP-3000B、XP-2000B、XP-10

サートマー社製、商品名：ケムリンク9500、9501、9502、9503、9504、9505

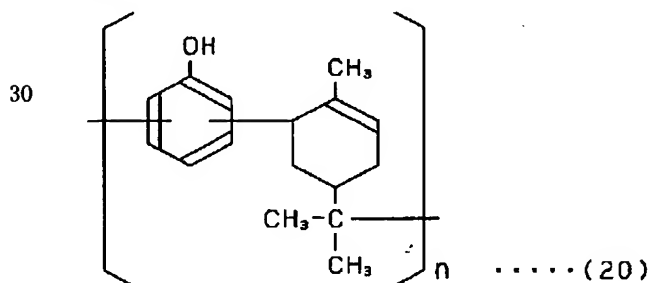
UCB（ダイセル・ユーシービー社）社製、商品名：Ebecryl204、205、210、220、230、254、264、265、270、284、1290

共栄社化学社製、商品名：AH-600、AT-600、UA-306H、AI-600、UA-101T、UA-1011、UA-306T、UA-306I、UF-8001、UF-8003、UF-503LN、UF-1003LC、UF-803TN。

【0076】（請求項6に記載の発明におけるテルペンフェノール樹脂）請求項6に記載の発明では、上記テルペンフェノール樹脂が用いられ、このテルペンフェノール樹脂は下記の構造を有する。

【0077】

【化15】



【0078】上記テルペンフェノール樹脂の具体的な例としては、ヤスハラケミカル社製、商品名：YP-90、マイティエースG125、マイティエースG150、DLN-140、YSレジジンPX1205、YSレジジンPX1150、YSレジジンPX1000、YSレジジンPX800、YSレジジンTO125、YSレジジンTO115、YSレジジンTO105、YSレジジンTO85、YSレジジンTR105TR、クリアロンP125、クリアロンP115、クリアロンP105、クリアロンP85、クリアロンM115、クリアロンM105、クリアロンK110、クリアロンK100、YSレジジンZ115、YSレジジンZ100、YSポリスター2130、YSポリスター2115、YSポリスター2100、YSポリスターU115、YSポリスターT145、YSポ

リスターT130、YSポリスターT115、YSポリスターT100、YSポリスターT80、YSポリスターT30、YSポリスターS145、ダイマロン、ダイマーレジン、YSオイルDA、スタロン2130、ナノレットG1250、YSオイルD、ラバーソフト#200、ラバーソフト#300等を挙げることができる。

【0079】(C成分の配合割合)請求項1に記載の発明においては、上記分子内に1つ以上のフェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物は、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、0.1~10重量部の割合で配合される。0.1重量部未満の場合には、剥離強度を高める効果及び貯蔵安定性を高める効果が十分得られず、10重量部を超えると、長い硬化時間を要して感圧接着性が損なわれたり、貼合せ後の接着強度が十分な大きさとならないことがある。請求項2に記載の発明においては、上記C-1は、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、0.1~30重量部の割合で配合される。0.1重量部未満の場合には、剥離強度を高める効果及び貯蔵安定性を高める効果が十分得られず、30重量部を超えると、感圧接着性が損なわれたり、貼合せ後の接着強度が十分な大きさとならないことがある。

【0080】請求項3に記載の発明では、上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸もしくはポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートは、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、0.01~30重量部の割合で配合される。0.01重量部未満の場合には、剥離強度及び貯蔵安定性を十分に高めることができず、30重量部を超えると粘着性が低下したり、硬化後の接着硬化物の強度が低下したりすることがある。

【0081】請求項4に記載の発明では、C成分はウレタン変性エポキシ樹脂を含む光カチオン重合性化合物であって、粘着性ポリマーと共に主成分となるものである。このうちの特にウレタン変性エポキシ樹脂は光カチオン重合性化合物中の0.5~100重量%の割合で配合される。0.5重量%未満の場合には、硬化後の可撓性を高める硬化が十分に得られず、硬化後の接着力が十分な大きさとならず剥離強度が低下したり、貯蔵安定性が低下する。

【0082】請求項5に記載の発明では、上記ウレタンアクリレートオリゴマーは、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対して0.1~200重量部の割合で配合される。0.1重量部未満では、ウレタンアクリレートオリゴマーを配合したことによる効果、すなわち硬化後の可撓性向上効果、剥離接着力を高める効果及び貯蔵安定性を高める効果が十分に得られず、200重量部を超えると、硬化反応が不十分となることがある。

【0083】請求項6に記載の発明では、上記テルペンフェノール樹脂は、粘着性ポリマー及び光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、0.01~60重量部の割合で配合される。0.01重量部未満の場合には、硬化後の可撓性向上、被着体に対する密着性向上効果が十分に得られず、剥離強度が高まらず、貯蔵安定性も高まらない。60重量部を超えると、粘着物性が低下したり、硬化後の接着硬化物の強度が低下したりする。

【0084】(D:光カチオン重合開始剤)本発明において、上記光カチオン重合開始剤は、光を照射されることにより活性化され、光カチオン重合開始物質を発生するものであり、比較的低エネルギーで重合を開始することができる。

【0085】上記光としては、マイクロ波、赤外線、可視光、紫外線、X線、γ線などを用いることができるが、一般的に取扱いが容易かつ簡便であり、比較的高エネルギーを得ることができる紫外線が好適に用いられる。より好ましくは、波長200~400nmの紫外線が用いられる。

【0086】上記紫外線は、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプなどの適宜の光源を用いて照射することができる。光カチオン重合開始剤は、イオン性光酸発生タイプ及び非イオン性光酸発生タイプの何れでもよい。

【0087】上記イオン性光酸発生タイプとしては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩や、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリアルシラノール-アルミニウム錯体などの有機金属錯体類などを挙げることができる。より具体的には、例えば、オプトマーSP-150(旭電化社製)、オプトマーSP-170(旭電化社製)、UVE-1014(ゼネラルエレクトロニクス社製)、CD-1012(サートマー社製)などの市販の開始剤を用いることができる。

【0088】また、非イオン性光酸発生タイプとしては、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、スルホン酸誘導体、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノ、N-ヒドロキシイミドスルホナートなどを用いることができる。

【0089】上記光カチオン重合開始剤については、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよく、有効活性波長の異なる複数の光カチオン重合開始剤を用いて複数段階で硬化させてもよい。

【0090】さらに、他の光重合開始剤、例えば光ラジカル重合開始剤または光アニオン重合開始剤を併用してもよい。この場合、必ずしも、光ラジカル重合開始剤や光アニオン重合開始剤を活性化する光の波長は、光カチオン重合開始剤を活性化する波長と同等である必要はない。

【0091】上記光カチオン重合開始剤は、本発明にか

かる硬化型粘接着剤組成物において、上記光カチオン重合性化合物の官能基 1 mol に対し、0.0001~1.0 mol % の範囲で配合することが好ましい。0.0001 mol % よりも少ない場合には、十分に光カチオン重合が進行せず、硬化速度が遅くなることがあり、1.0 mol % よりも多いと、光照射による硬化が速く進みすぎ、被着体に貼付するまでの作業時間が制約されることがある。

【0092】(硬化型粘接着シート) 請求項 8 に記載の発明に係る硬化型粘接着シートは、上述した本発明に係る硬化型粘接着剤組成物をシート化したものである。ここで、硬化型粘接着剤組成物をシートとする方法については特に限定されるわけではなく、硬化型粘接着剤組成物を何らかの方法で薄く加工することにより行い得る。好ましくは、表面が離型処理されたシート状の支持体上に、ロールコート法、グラビアコート法、押出法などの各種成形方法により硬化型粘接着剤組成物を塗工すればよい。硬化型粘接着剤組成物が固形であったり、あるいは液状であっても粘性が高く塗布できない場合には、適当な溶剤により硬化型粘接着剤組成物を希釈し、加熱により溶融させるなどの方法を用い、粘性を低下させて塗工し、乾燥すればよい。

【0093】上記のようにして得られた硬化型粘接着シートは、常温では感圧接着性を示す。従って、取扱性を高めるために、硬化型粘接着シートの表面を離型シートで被覆し、保護することが好ましい。

【0094】上記硬化型粘接着剤組成物を塗工し、シート化する際に用いられる支持体や離型シートとしては、特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ナイロン、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ酢酸ビニル、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、セロハンなどからなるものを例示することができる。また、上記支持体や離型シートについては、厚みは、1 μ m 以上であることが好ましく、より好ましくは、10 μ m 以上である。離型シートの厚みが薄すぎると強度が低下し、使用時に離型シートが断裂し易くなる。

【0095】硬化型粘接着シート自体の厚みは 1~2000 μ m 程度とすることが好ましく、より好ましくは 10~1000 μ m である。粘着シートの厚みが 1 μ m より薄いと、被着体の表面の凹凸により接着性が影響されることがあり、2000 μ m より厚くなると硬化に長時間を要することとなる。硬化型粘接着シートの常温における感圧接着性は、常温 (25℃) におけるボールタックで 5 以上であることが望ましく、より好ましくは 10 以上である。

【0096】(他の成分) 本発明に係る硬化型粘接着剤

組成物では、上述した必須成分の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で公知の粘着付与樹脂や増量剤などを適宜配合してもよい。

【0097】例えば、硬化型粘接着剤組成物の粘着性を高めるために、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、C5 系または C9 系石油樹脂、クマロン樹脂などの粘着付与樹脂を添加してもよく、請求項 1~4, 6 に記載の発明では、粘着付与樹脂として、テルペン樹脂やテルペンフェノール樹脂を用いても良い。

【0098】(硬化型粘接着シートの使用方法) 本発明に係る硬化型粘接着シートの使用方法についても特に限定されるものではない。例えば、光透過性の被着体を接合する用途に用いる場合には、硬化型粘接着シートと被着体を接合した後に、光を照射し、硬化させてもよい。もっとも、一般的には、被着体は光透過性でないことが多い。このような場合には、一方の被着体に硬化型粘接着シートを貼り合わせた後、他方の被着体を接合する直前に硬化型粘接着シートに光を照射し、しかる後他方の被着体に硬化型粘接着シートを貼り合わせる。この場合、光照射後、可能な限り速やかに硬化型粘接着シートと他方の被着体を貼り合わせることが好ましく、より好ましくは 10 分以内に貼り合わせることが望ましい。

【0099】接合後、室温でカチオン重合反応による硬化が進行し、短時間で十分な接着強度及び接着硬化物の耐熱性が発現する。この場合、熱や熱湿度を加えることにより、硬化反応を促進し、それによってより一層短時間で硬化させてもよい。

【0100】使用する光についても特に限定されず、水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプなどから発せられる波長 400 nm 以下の紫外線を好適に用いることができる。

【0101】(作用) 請求項 1~7 に記載の発明に係る硬化型粘接着剤組成物では、上記粘着性ポリマーが常温で感圧接着性を示すので、大きな圧力を必要とすることなく被着体同士を貼り合わせることができる。また、光照射後、光カチオン重合開始剤が活性化されてカチオンが発生し、それによってカチオン重合性化合物がカチオン重合することにより、硬化反応が進行する。従って、最終的に被着体同士が硬化型粘接着剤を介して強固に接着される。

【0102】加えて、請求項 1 に記載の発明では、上記分子内に 1 つ以上のフェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物と反応し、硬化後の可撓性が高められ、極性も高められる。従って、剥離強度が効果的に高められる。

【0103】また、上記分子内に 1 つ以上のフェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物により、光照射後、被着体同士を貼り合わせるまで硬化反応が遅延され、貼り合わせ作業に際しての可使用時間を十分な長さとしてすることができる。さらに、貼り合

わせの際に、粘着力が低下することなく、貼り合わせ作業の作業性を高めることができる。加えて、上記分子内に1つ以上のフェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物により、被着体に対する濡れ性も維持されるため、硬化後の接着力が高められる。従って、硬化後の接着強度が効果的に高められる。

【0104】さらに、上記分子内に1つ以上のフェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物は、粘着剤組成物の硬化と共に、硬化物のマトリックス内に閉じ込められるので、接着界面にブリードし、剥離力を低下させることがない。従って、耐熱接着性も良好になる。加えて、貯蔵時に、熱などにより発生したカチオンを、上記分子内に1つ以上のフェノール基と、トリアジン環及びイミノ基の一方又は両方を含む化合物が捕獲するため、貯蔵時の硬化反応の進行を抑制することができ、貯蔵安定性が高められる。加えて、請求項2に記載の発明では、上記エステル、アルキルニトロ化合物、スルフィン、またはフォスフィンの一部がカチオン重合性化合物と反応し、硬化後の可撓性が高められ、極性も高められる。従って、剥離強度が効果的に高められる。

【0105】また、上記特定のエステル、アルキルニトロ化合物、スルフィンまたはフォスフィンにより、照射後、被着体同士を貼り合わせるまで硬化反応が遅延され、貼り合わせ作業に際しての可使時間を十分な長さとすることができる。さらに、貼り合わせの際に、粘着力が低下することなく、貼り合わせ作業の作業性を高めることができる。加えて、上記特定のエステル、アルキルニトロ化合物、スルフィンまたはフォスフィンにより、被着体に対する濡れ性も維持されるため、硬化後の接着力が高められる。従って、硬化後の接着強度が効果的に高められる。また、照射後、リン酸エステルとカチオン重合性化合物との反応により、マイクロ相分離を引き起し、応力緩和性が高められる。従って、それによっても接着力が高められる。

【0106】さらに、上記特定のエステル、アルキルニトロ化合物、スルフィンまたはフォスフィン、硬化と共に、硬化物のマトリックス内に閉じ込められるので、接着界面にブリードし、剥離力を低下させることがない。従って、耐熱接着性も良好になる。加えて、貯蔵時に、熱などにより発生したカチオンを、上記特定のエステル、アルキルニトロ化合物、スルフィンまたはフォスフィンが捕獲するため、貯蔵時の硬化反応の進行を抑制することができ、貯蔵安定性が高められる。請求項3に記載の発明においては、上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸もしくはポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートの一部がカチオン重合性化合物と反応するため、硬化物の硬化後の可撓性及び極性が高められる。従って、剥離強度が効果的に高められる。

【0107】また、上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸もしくはポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートの-COOH基、-COOM基により、硬化型粘着剤の極性が高められる。従って、金属などの極性を有する被着体に対する密着性が高められ、特に金属に対する接着強度が著しく高められる。加えて、適正に配合されたポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸またはポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートは、硬化に際しては、硬化物のマトリックス中に閉じ込められるので、接着界面にブリードし難い。従って、その点からも剥離力の低下は生じ難い。

【0108】加えて、上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸及びポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートは、貯蔵時に熱等により発生したカチオンを捕獲するため、貯蔵時に硬化反応が進行することを抑制することができ、貯蔵安定性を高めることができる。

【0109】請求項4に記載の発明では、ウレタン変性エポキシ樹脂が上記特定の割合で配合されているので、カチオン重合性化合物の硬化が進みすぎて剥離強度が低下することを抑制することができる。加えて、ウレタン変性エポキシ樹脂自体が硬化後の可撓性に優れている。従って、硬化型粘着剤組成物の硬化後の可撓性が高められ、さらにウレタン結合による極性の向上により、剥離強度が効果的に高められる。

【0110】また、貯蔵時に発生したカチオンがウレタン結合により捕獲され、従って硬化反応の進行を防止することができ、それによって貯蔵安定性が高められる。また、ウレタン変性エポキシ樹脂を配合することにより、硬化型粘着剤組成物のSP値が低くなり、プラスチックからなる被着体に対する密着性が高められ、それによって、特に、プラスチックよりなる被着体に対する接着強度を効果的に高めることができる。

【0111】請求項5に記載の発明では、上記ウレタン変性アクリレートオリゴマーが上記特定の割合で配合されているので、極性が高められ、それによって被着体に対する密着性が高められる。また、硬化後のゲル分率の上昇を抑制することができ、それによって剥離強度を高めることができる。従って、硬化後における接着強度及び剥離強度を効果的に高めることができ、特に、アクリル、ポリ塩化ビニルのような高極性のプラスチックに対する接着強度を効果的に高めることができる。

【0112】請求項6に記載の発明では、上記テルペンフェノール樹脂の一部がカチオン重合性化合物と反応し、カチオン重合性化合物の硬化後の可撓性及び極性が高められる。従って、剥離強度が効果的に高められる。

【0113】また、テルペンフェノール樹脂のOH基により、極性が高められるので、極性の高い被着体、例えば金属に対する密着性が高められ、特に金属に対する接

着強度を高めることができる。

【0114】さらに、上記テルペンフェノール樹脂は、硬化と共に、硬化物のマトリックスに閉じ込められることになるので、接着界面にブリードし難い。従って、剥離力を低下させることもない。

【0115】さらに、上記テルペンフェノール樹脂は、貯蔵中に生じたカチオンを捕獲するので、貯蔵安定性も高められる。請求項7に記載の発明では、上記粘着性ポリマー中の共重成分としてのリン酸（メタ）アクリレートの一部がカチオン重合性化合物と反応し、硬化後の可撓性及び極性が高められる。従って、剥離強度が効果的に高められる。

【0116】また、リン酸（メタ）アクリレートの燐原子により、硬化反応が遅延されるので、貼合せ作業に際しての作業性を高めることができる。加えて、被着体に対する濡れ性も高められ、硬化後の接着強度が高められ*

A：ポリブチルアクリレート（ $M_w = 800,000$ ）50部

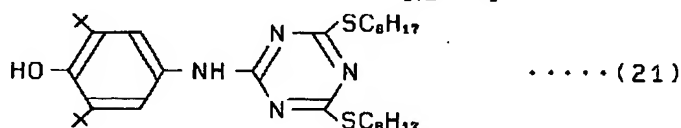
B：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート#828、エポキシ当量184～194）30部、及び、

BE060E（新日本理化社製、ビスフェノールエチレンオキシド6モル付加体ジグリシジルエーテル）20部、

C：分子内にフェノール基とトリアジン環及びイミノ基の両方を含む化合物（チバガイギー社製、「イルガノックス565」）

【0121】

【化16】



【0122】上記成分A、B及びCとメチルエチルケトン100部及び芳香族スルホニウム塩系光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名：アデカオプトマーSP170）5部とを共に配合し、23℃の室温で、特殊機化工業社製「ホモディスパーL型」にて、攪拌速度3000rpmにて均一になるまで攪拌した。このようにして得た粘着剤組成物溶液を、50μm厚みの離型PET※（実施例2）

A：ポリブチルアクリレート

50部

B：架橋アクリルゴム粒子微分散エポキシ樹脂（体積平均粒径：80nm、日本触媒社製、商品名：BPA）300部、及び

実施例1で用いたBE060E 20部

C：実施例1で用いた「イルガノックス565」

0.2部

成分A～Cを上記のとおりとしたことを除いては、実施例1と同様にして光硬化型粘着シートを得た。

【0124】（実施例3）

A：ポリブチルアクリレート50部

B：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート#828）50部

C：メチルアシッドホスフェート（大八化学社製、商品名：AP-1）5部

*る。

【0117】さらに、上記リン酸（メタ）アクリレートを共重合してなる（メタ）アクリレート系共重合体は、貯蔵中に生じたカチオンを捕獲するので、貯蔵安定性も高められる。

【0118】また、上記リン酸（メタ）アクリレートを共重合してなるポリマーと光カチオン重合性化合物とが反応することにより、架橋密度が高められ、硬化物の耐熱性が効果的に高められる。

10 【0119】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例を挙げることに、本発明をより詳細に説明する。なお、以下の実施例において、配合割合を示す部は、特に断らない限り重量部を意味するものとする。

【0120】（実施例1）

0.2部

※フィルムに、最終厚みが50μmとなるようにロールコーターにて塗布し、乾燥し、光硬化型粘着シートを得た。光硬化型粘着シートの表面には、粘着面を保護するためにシリコンで表面が離型処理されたポリエチレンラミネート上質紙（以下、離型紙）をラミネートした。

【0123】

なお、メチルアシッドホスフェートの構造式はHOP(O)(OCH₃)₂、あるいは(HO)₂P(O)OCH₃である。

【0125】上記各成分をメチルエチルケトン100部及び芳香族スルホニウム塩系光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名：アデカオプトマーSP170）5部と共に配合し、23℃の室温で、特殊機化工業社製、ホモディスパーL型にて、攪拌速度3000rpmにて均

一になるまで攪拌した。このようにして得た粘着剤組成物溶液を、50 μ m厚みの離型PETフィルムに、最終厚みが50 μ mとなるように塗布し、乾燥し、硬化型粘着シートを得た。硬化型粘着シートの表面には、粘着面を保護するために離型紙をラミネートした。

【0126】(実施例4)

A: ポリブチルアクリレート50部

B: 架橋アクリルゴム粒子微分散エポキシ樹脂(体積平均粒径: 80nm、日本触媒社製、商品名: BPA) 50部

C: メチルアシッドホスフェート(大八化学社製、商品名: AP-1) 5部

成分A~Cを上記のとおりとしたことを除いては、実施例3と同様にして光硬化型粘着シートを得た。

【0127】(実施例5)

A: ポリブチルアクリレート50部

B: 架橋アクリルゴム粒子微分散エポキシ樹脂(体積平均粒径: 80nm、日本触媒社製、商品名: BPA) 50部

C: 硝酸ブチルエステル(C₃H₇) - O - NO₂ 5部

成分A~Cを上記のとおりとしたことを除いては、実施例3と同様にして光硬化型粘着シートを得た。

【0128】(実施例6)

A: ポリブチルアクリレート50部

B: 架橋アクリルゴム粒子微分散エポキシ樹脂(体積平均粒径: 80nm、日本触媒社製、商品名: BPA) 50部

C: 硫酸ジエチルエステル(C₂H₅O)₂SO₂ 5部

成分A~Cを上記のとおりとしたことを除いては、実施例3と同様にして硬化型粘着シートを得た。

【0129】(比較例1, 2) 成分Cを用いなかったことを除いては、それぞれ実施例1, 2と同様にして、硬化型粘着シートを得た。

【0130】(比較例3) ブチルアクリレートモノマー95部及び2-ヒドロキシエチルアクリレート0.5部を、沸点重合により、セパラブルフラスコ内で重合した(熱ラジカル重合開始剤として、ブチルアクリレートモノマー100部に対してパーヘキサTMMを0.3部、パーロイル355を0.5部用いた)。このとき得られたポリマーの分子量は、M_w=70万であった。上記のようにして得たポリマー100重量部に対し、イソシアネート系架橋剤(日本ポリウレタン社製、商品名: コロネートL45)を0.5部添加し、均一になるまで攪拌した後、ロールコーターにて50 μ mの厚みの離型PETフィルムに、最終厚みが50 μ mとなるように塗布し、乾燥することにより、粘着シートを作製した。粘着面には、離型紙をラミネートした。

【0131】(比較例4, 5) 成分Cを用いなかったことを除いては、それぞれ実施例3, 4と同様にして、硬化型粘着シートを得た。

【0132】(比較例6) 実施例1の配合のうち、実施例1のB成分及びC成分を、光カチオン重合開始剤(旭電化社製、アデカオプトマーSP170)5部と共に配合し、23℃の室温で、特殊機化工業社製、商品名: ホモディスパーL型にて攪拌速度3000rpmにて均一になるまで攪拌し、接着剤組成物を得た後、実施例3と同様にして接着シートを得た。

【0133】(比較例7) ブチルアクリレートモノマー99.5部及び2-ヒドロキシエチルアクリレート0.5部を熱ラジカル重合開始剤を用い、沸点重合により、セパラブルフラスコ内で重合した。このとき得られたポリマーの分子量は、M_w=70万であった。

【0134】上記のようにして得たポリマー100重量部に対し、イソシアネート系架橋剤(日本ポリウレタン社製、商品名: コロネートL45)を0.5部添加し、均一になるまで攪拌した後、ロールコーターにて50 μ mの厚みの離型PETフィルムに、最終厚みが50 μ mとなるように塗布し、乾燥することにより、粘着シートを作製した。粘着面には、離型紙をラミネートした。

【0135】(実施例8)

A: ポリブチルアクリレート50部

B: ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名: エピコート#828) 50部

C: ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボキシレート(花王社製、商品名: MX-RLM100) 5部

成分A~Cを上記のとおりとしたことを除いては、実施例3と同様にして硬化型粘着シートを得た。

【0136】(実施例9)

A: ポリブチルアクリレート50部

B: 架橋アクリルゴム粒子微分散エポキシ樹脂(体積平均粒径: 80nm、日本触媒社製、商品名: BPA) 50部

C: ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボキシレート(花王社製、商品名: MX-RLM100) 5部

成分A~Cを上記のとおりとしたことを除いては、実施例3と同様にして硬化型粘着シートを得た。

【0137】(比較例8, 9) 成分Cを用いなかったことを除いては、それぞれ実施例7, 8と同様にして、粘着剤組成物及び硬化型粘着シートを得た。

【0138】(比較例10) 実施例7の配合のうち、実施例5のB成分及びC成分を、光カチオン重合開始剤(旭電化社製、商品名: アデカオプトマーSP170)5部と一括配合し、23℃の室温で、特殊機化工業社製、商品名: ホモディスパーL型にて、攪拌速度3000rpmにて均一になるまで攪拌し、接着剤を得た後、実施例1と同様にして接着シートを得た。

【0139】(実施例9)

A: ポリブチルアクリレート50部

B: ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名: エピコート#828) 50部

C:ウレタン変性エポキシ樹脂(旭電化社製、商品名: EPU-17T-6)10部

成分A~Cを上記の通りとしたことを除いては、実施例3と同様にして硬化型粘接着シートを得た。

【0140】(実施例10)

A:ポリブチルアクリレート50部

B:架橋アクリルゴム粒子微分散エポキシ樹脂(体積平均粒径:80nm、日本触媒社製、商品名:BPA)50部

C:ウレタン変性エポキシ樹脂(旭電化社製、商品名: EPU-17T-6)10部

成分A~Cを上記のとおりとしたことを除いては、実施例3と同様にして硬化型粘接着シートを得た。

【0141】(比較例11, 12)成分Cを用いなかったことを除いては、それぞれ実施例9, 10と同様にし、粘接着剤組成物及び硬化型粘接着シートを得た。

【0142】(比較例13)実施例9の配合のうち、実施例9のB成分及びC成分と、光カチオン重合開始剤

(旭電化社製、商品名:アデカオプトマーSP170)5部とを一括配合し、23℃の室温で、特殊機化工業社製、商品名:ホモディスパーL型にて、攪拌速度3000rpmで均一になるまで攪拌し、接着剤を得た後、実施例3と同様にして接着シートを得た。

【0143】(実施例11)

A:ポリブチルアクリレート50部

B:ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート#828)50部

C:ウレタンアクリレート(フェニルグリシジルエーテルアクリレートとヘキサメチレンジイソシアネートからなるウレタンプレポリマー)(共栄社化学社製、商品名:AH-600)4部

成分A~Cを上記のとおりとしたことを除いては、実施例3と同様にして硬化型粘接着シートを得た。

【0144】(実施例12)

A:ポリブチルアクリレート50部

B:架橋アクリルゴム粒子微分散エポキシ樹脂(体積平均粒径:80nm、日本触媒社製、商品名:BPA)50部

C:ウレタンアクリレート(共栄社化学社製、商品名:AH-600)4部

成分A~Cを上記の通りとしたことを除いては、実施例3と同様にして硬化型粘接着シートを得た。

【0145】(比較例14, 15)成分Cを用いなかったことを除いては、それぞれ実施例11, 12と同様にし、硬化型粘接着シートを得た。

【0146】(比較例16)実施例10の配合のうち、実施例10のB成分及びC成分と、光カチオン重合開始剤(旭電化社製、商品名:アデカオプトマーSP170)5部とを一括配合し、23℃の室温で、特殊機化工業社製、商品名:ホモディスパーL型にて、攪拌速度3

000rpmで均一になるまで攪拌し、接着剤を得た後、実施例3と同様にして接着シートを得た。

【0147】(実施例13)

A:ポリブチルアクリレート50部

B:ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート#828)50部

C:テルペンフェノール樹脂(ヤスハラケミカル社製、商品名:DLN-140)10部

成分A~Cを上記のとおりとしたことを除いては、実施例3と同様にして硬化型粘接着シートを得た。

【0148】(実施例14)

A:ポリブチルアクリレート50部

B:架橋アクリルゴム粒子微分散エポキシ樹脂(体積平均粒径:80nm、日本触媒社製、商品名:BPA)50部

C:テルペンフェノール樹脂(ヤスハラケミカル社製、商品名:DLN-140)10部

成分A~Cを上記のとおりとしたことを除いては、実施例3と同様にして硬化型粘接着シートを得た。

【0149】(比較例17, 18)成分Cを用いなかったことを除いては、それぞれ実施例13, 14と同様にし、硬化型粘接着シートを得た。

【0150】(比較例19)実施例13の配合のうち、実施例13のB成分及びC成分と、光カチオン重合開始剤(旭電化社製、商品名:アデカオプトマーSP170)5部とを一括配合し、23℃の室温で、特殊機化工業社製、商品名:ホモディスパーL型にて、攪拌速度3000rpmで均一になるまで攪拌し、接着剤を得た後、実施例3と同様にして接着シートを得た。

【0151】(実施例15)

[リン酸アクリレートを共重合したポリマー]リン酸アクリレート(共栄社化学社製、商品名:ライトエステルP-1M)3部及びブチルアクリレート97部に、連鎖移動剤を添加し、酢酸エチル200部中にて熱ラジカル重合開始剤を用いて、セパラブルフラスコにて共重合し、リン酸アクリレートを共重合したポリマーを得た。得られたポリマーの重量平均分子量Mwは70万であった。

【0152】

A:リン酸アクリレートを共重合したポリマー50部

B:ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート#828)50部

成分A, Bを上記のとおりとしたこと、及び成分Cを用いなかったことを除いては、実施例3と同様にして硬化型粘接着シートを得た。

【0153】(実施例16)

A:リン酸アクリレートを共重合したポリマー50部

B:架橋アクリルゴム粒子微分散エポキシ樹脂(体積平均粒径:80nm、日本触媒社製、商品名:BPA)50部

成分A、Bを上記のとおりとしたこと、及び成分Cを用いなかったことを除いては、実施例1と同様にして硬化型粘接着シートを得た。

【0154】(比較例20、21)成分Aをポリブチルアクリレートとしたことを除いては、それぞれ実施例15、16と同様にして、硬化型粘接着シートを得た。

【0155】(実施例及び比較例の評価)上記のようにして得た硬化型粘接着シートについて、(1)初期粘着力(180°剥離力)、(2)硬化後粘着力(180°剥離力)、(3)硬化後粘着力(T型剥離力)、(4)耐熱性及び(5)貯蔵安定性を、それぞれ、以下の要領で評価した。

【0156】(1)初期粘着力(180°剥離力)…硬化型粘接着シートの離型紙を剥離しつつ、50 μ mのポリミドフィルムに、100℃の温度で、圧力3kg/cm、速度2m/分で熱ラミネートし、ラミネート体を得た。

【0157】上記ラミネート体を、10mm幅に切断し、ラミネート体における硬化型粘接着シート面に積層されている離型PETフィルムを剥離し、超高圧水銀灯にて波長365nmの紫外線を3J/cm²になるように照射した。

【0158】次に、上記ラミネート体を幅25mm×長さ100mm×厚さ2mmのステンレス板(SUS304、以下被着体Aとする)に100℃で熱ラミネートすることにより貼り合わせ、サンプルを作製した。このサンプルを常温で30分間放置し、剥離速度を50mm/分とし、180°剥離し、剥離強度を測定した。

【0159】(2)硬化後粘着力(180°剥離力)…(1)で作製したサンプルを、さらに室温で1日放置した後、(1)と同様にして180°剥離強度を測定した。

*

* (3) 硬化後粘着力(T型剥離力)…(1)初期粘着力測定においてサンプルを作製した方法において、ポリミドフィルム及びSUS304を、それぞれ、100 μ mのコロナ処理を施したPETフィルムに変更したこと、並びに、さらに室温で1日放置したことを除いては、同様にしてサンプルを作製し、JISZ 0237に準じてT型剥離力を測定した。

【0160】(4)耐熱性…初期粘着力を測定したサンプルと同様の方法で作製したサンプルを、23℃、相対湿度65%で1日硬化させた後、100℃の温度で30分間乾燥し、しかる後300℃のギヤオープンに1時間暴露した。しかる後、接着端面の剥がれの有無を目視により観察した。

【0161】(5)貯蔵安定性…各シートを暗所、40℃の条件で1カ月間保存した。しかる後、初期粘着力(180°剥離力)、硬化後粘着力(180°剥離力)、硬化後粘着力(T型剥離力)及び耐熱性を上記と同様にして評価した。結果を下記の表1～表10に示す。

【0162】なお、実施例9～12及び比較例11～16の評価に際しては、被着体として、幅25mm×長さ100mm×厚さ2mmのステンレス板だけでなく、同じ寸法の軟質塩化ビニル樹脂板、アクリル樹脂板、ポリカーボネート板、ポリスチレン板、幅50mm×長さ100mm×厚さ300 μ mのガラスエポキシ板を用い、それぞれ、(1)初期粘着力(180°剥離力)、(2)硬化後粘着力(180°剥離力)及び(3)硬化後粘着力(T型剥離力)を測定した(表5、表6参照)。

【0163】
【表1】

		初期粘着力	硬化後粘着力 (g/10mm)		耐 熱 性 (乾燥条件下)
		(g/10mm)	180° 剝離	T型剝離	
貯 蔵 前	実施例 1	500	2100	8900	変化無し
	実施例 2	520	3000	9300	変化無し
	比較例 1	425	1300	5500	変化無し
	比較例 2	525	1400	6500	変化無し
	比較例 3	500	500	500	端部剝離
貯 蔵 後	実施例 1	500	2100	8900	変化無し
	実施例 2	520	3000	9300	変化無し
	比較例 1	425	850	4000	変化無し
	比較例 2	525	700	4000	変化無し
	比較例 3	500	500	500	端部剝離

【0164】

【表 2】

貯蔵前	初期粘着力	硬化後粘着力 (g/10mm)		耐 熱 性
	(g/10mm)	180° 剝離	T型剝離	
実施例 3	450	2000	9000	変化無し
実施例 4	515	2500	9500	変化無し
実施例 5	505	2350	9300	変化無し
実施例 6	500	2300	9200	変化無し
比較例 4	445	1000	4500	変化無し
比較例 5	510	1200	4700	変化無し
比較例 6	20	300	3500	変化無し
比較例 7	500	500	500	端部剝離

【0165】

【表 3】

貯蔵後	初期粘着力 (g/10mm)	硬化後粘着力 (g/10mm)		耐 熱 性
		180° 剝離	T型剝離	
実施例 3	450	2000	9000	変化無し
実施例 4	515	2500	9500	変化無し
実施例 5	505	2350	9300	変化無し
実施例 6	500	2300	9200	変化無し
比較例 4	410	650	4000	変化無し
比較例 5	450	700	4000	変化無し
比較例 6	20	300	3500	変化無し
比較例 7	500	500	500	端部剝離

【0166】

【表 4】

貯蔵前	初期粘着力 (g/10mm)	硬化後粘着力 (g/10mm)		耐 熱 性
		180° 剝離	T型剝離	
実施例 7	450	1800	8100	変化無し
実施例 8	515	2250	8500	変化無し
比較例 8	445	900	4100	変化無し
比較例 9	510	1100	4300	変化無し
比較例 10	20	270	3200	変化無し
比較例 7	500	450	450	端部剝離

【0167】

【表 5】

貯蔵前	初期粘着力 (g/10mm)	硬化後粘着力 (g/10mm)		耐 熱 性
		180° 剝離	T型剝離	
実施例 7	450	1800	8100	変化無し
実施例 8	515	2250	8500	変化無し
比較例 8	410	850	3500	変化無し
比較例 9	450	700	4000	変化無し
比較例10	20	270	3200	変化無し
比較例 7	500	450	450	端部剝離

【0168】

【表6】

		SUS	塩ビ	アクリル	エポキシ	ポリイミド	ABS	ポリカーボネート
初期粘着力 (g/10mm)	実施例 9	450	420	460	450	440	700	450
	実施例10	515	480	490	500	510	780	515
	比較例11	445	400	430	410	410	600	445
	比較例12	510	410	450	430	425	650	510
	比較例13	20	12	18	20	20	25	20
硬化後粘着力 180° 剝離 (g/10mm)	実施例 9	1800	1750	1810	2500	1650	2800	2000
	実施例10	2250	1900	1950	2700	1875	3100	2550
	比較例11	900	760	780	915	750	920	1000
	比較例12	1060	912	938	1200	900	1400	1200
	比較例13	270	230	230	320	230	370	300
硬化後粘着力 T型剝離 (g/10mm)	実施例 9	8100						
	実施例10	8550						
	比較例11	4050						
	比較例12	4230						
	比較例13	3150						

【0169】

【表7】

		SUS	塩ビ	7714	1-4-1	ポリスリ	ABS	ポリスリ
初期粘着力 (g/10mm)	実施例11	600	650	650	700	650	950	800
	実施例12	780	900	950	1000	900	1050	900
	比較例14	445	400	450	410	410	600	445
	比較例15	510	410	450	430	425	650	510
	比較例16	20	12	18	20	20	25	20
硬化後粘着力 180° 剥離 (g/10mm)	実施例11	1800	1800	1850	2500	1700	2800	2100
	実施例12	2500	1950	1950	2800	1900	3200	2650
	比較例14	900	780	780	915	750	920	1000
	比較例15	1080	912	936	1200	900	1400	1200
	比較例16	270	230	230	320	230	370	300
硬化後粘着力 T型剥離 (g/10mm)	実施例11	8300						
	実施例12	8500						
	比較例14	4050						
	比較例15	4230						
	比較例16	3150						

【0170】

【表8】

貯蔵前	初期粘着力 (g/10mm)	硬化後粘着力 (g/10mm)		耐熱性
		180° 剥離	T型剥離	
実施例13	600	2100	9550	変化無し
実施例14	710	2750	9700	変化無し
比較例17	445	900	4100	変化無し
比較例18	510	1100	4300	変化無し
比較例19	20	270	3200	変化無し
比較例7	500	450	450	端部剥離

【0171】

【表9】

貯蔵前	初期粘着力 (g/10mm)	硬化後粘着力 (g/10mm)		耐熱性
		180° 剝離	T型剝離	
実施例15	475	2100	9200	変化無し
実施例16	520	2600	9600	変化無し
比較例20	445	1000	4500	変化無し
比較例21	510	1200	4700	変化無し
比較例7	500	500	500	端部剝離

【0172】

【表10】

貯蔵前	初期粘着力 (g/10mm)	硬化後粘着力 (g/10mm)		耐熱性
		180° 剝離	T型剝離	
実施例15	475	2100	9200	変化無し
実施例16	520	2600	9600	変化無し
比較例20	410	650	3500	変化無し
比較例21	450	700	4000	変化無し
比較例7	500	500	500	端部剝離

【0173】実施例1と比較例1、実施例2と比較例2とを比較すると、実施例1、2では比較例1、2より高い硬化後剝離接着力を示した。これは、実施例1、2はC成分（「イルガノックス565」）により照射時のカチオン重合反応が抑制され、貼合せ時の密着性が維持されているため硬化後剝離接着力が向上したためと考えられる。

【0174】また、実施例1、2と、比較例1、2とを比較すると、実施例1、2の貯蔵前の接着力と貯蔵後の接着力に変化がなく高い貯蔵安定性を示したのに対して、比較例1、2では、貯蔵後接着力が低下していた。これは、C成分が貯蔵時に発生したカチオンを捕獲するため、実施例1、2では貯蔵時に硬化が起こらず、かつ被着体に貼り合わせる際に被着体に対する濡れ性が維持されているためと考えられる。

【0175】また、実施例1、2と、比較例3とを比較すると、実施例1、2は優れた耐熱性を示しており、C成分を添加したことによる耐熱性の低下は認められなかった。これは、C成分が光カチオン重合性化合物と一部反応し、架橋構造に取り込まれているためと考えられる。

【0176】実施例3と比較例4、並びに実施例4～6と比較例5とを比較すれば、実施例3～6は、対応の比較例に比べて高い硬化後接着力を示した。これは、実施例3、4ではリン酸エステルにより、実施例5、6では、それぞれ、硝酸エステルまたは硫酸エステルにより、照射時のカチオン重合反応が抑制され、貼合せ時の密着性が維持されているため、並びに光硬化型粘着剤組成物の極性向上により、及びエステルとエポキシ樹脂との反応により、マイクロ相分離が起こり、応力緩和性が高められたためと考えられる。

【0177】実施例3～6では、酸性基を有するリン酸エステルを添加した実施例4において硬化後接着力が最も高められている。これは、極性基による極性向上による効果と、アクリルゴムによる応力緩和の相乗効果によるものと考えられる。

【0178】実施例3～6及び比較例6と、比較例4、5とを比べると、実施例3～6及び比較例6では、貯蔵前後の硬化後接着力に変化がなく、高い貯蔵安定性を示した。これに対して、比較例4、5では、貯蔵後接着力が低下していた。これは、貯蔵時に、発生したカチオンがエステルにより捕獲されるため、実施例3～6、比較

例6では、貯蔵時に硬化が起こらず、かつ被着体に貼り合わせる際に被着体に対する濡れ性が維持されているためと考えられる。

【0179】実施例3～6と比較例7とを比較すると、実施例3～6は優れた耐熱性を示しており、エステルを添加したことによる耐熱性の低下は認められなかった。これは、エステルが光カチオン重合性化合物と一部反応し、架橋構造に取り込まれているためと考えられる。

【0180】実施例7、8は、比較例8、9に比べて、硬化後接着力が高かった。これは、実施例7、8では、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートの一部がエポキシと反応することにより可撓性が高められて、弾性率が低下し、応力緩和性が高められたことと、カルボキシル基による極性向上により金属に対する密着性が高められたことによるものと考えられる。

【0181】実施例7、8及び比較例10では、硬化後接着力は貯蔵後の場合においても低下していなかったのに対し、比較例8、9では貯蔵後の場合硬化後接着力が低下した。これは、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートにより、貯蔵時に発生したカチオンが捕獲され、貯蔵時における硬化反応の進行が抑制されているためと考えられる。従って、貯蔵後の場合であっても、被着体に貼り合わせる際に、被着体に対する密着性が維持されているため、貯蔵後も高い硬化後接着力が発現すると考えられる。

【0182】また、実施例7、8は、比較例8～10に比べて同等の耐熱性を維持している。これは、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートがエポキシと反応することにより、架橋構造に取り込まれたためと考えられる。

【0183】実施例9、10では、比較例11、12に比べて、高い硬化後接着力を示した。これは、実施例9、10では、ウレタン変性エポキシによる可撓性向上により応力緩和性が高められたこと、極性向上により被着体に対する密着性が高められたこと、さらに、ウレタン結合部分にカチオンがトラップされることにより、光照射時に硬化反応が進行しすぎて密着性が低下することが抑制され、被着体に対する密着性が高められたことによるものと考えられる。

【0184】また、表には示していないが実施例9、10では、貯蔵後の初期粘着力、硬化後接着力（180°剥離力及びT型剥離力）は、貯蔵前と変化がなかった。これに対して比較例11、12では、10～20%の接着力の低下が認められた。これは、実施例9、10では、ウレタン結合部分にカチオンがトラップされることにより、貯蔵時に硬化反応の進行が抑制されることによるものと考えられる。

【0185】実施例11、12では、比較例14、15に比べて、高い硬化後接着力を示した。これは、実施例11、12では、ウレタン変性エポキシによる可撓性向

上により応力緩和性が高められたこと、極性向上により被着体に対する密着性が高められたこと、さらに、ウレタン結合部分にカチオンがトラップされることにより、光照射時に硬化反応が進行しすぎて密着性が低下することが抑制され、被着体に対する密着性が高められたことによるものと考えられる。

【0186】また、表には示していないが実施例11、12では、貯蔵後の初期粘着力、硬化後接着力（180°剥離力及びT型剥離力）は、貯蔵前と変化がなかった。これに対して比較例14、15では、10～20%の接着力の低下が認められた。これは、実施例11、12では、ウレタン結合部分にカチオンがトラップされることにより、貯蔵時に硬化反応の進行が抑制されることによるものと考えられる。

【0187】実施例13、15では、比較例17、18に比べて硬化後接着力が高められた。これは、実施例13、15では、テルペンフェノール樹脂の一部がエポキシと反応することにより可撓性が高められ、弾性率が低下し応力緩和性が高められたこと、並びに水酸基により極性が高められて、金属に対する密着性が高められたことによるものと考えられる。

【0188】また、実施例13、14では、比較例16、19及び比較例7に比べて、同等の耐熱性を維持していた。これは、テルペンフェノール樹脂がエポキシと反応することにより架橋構造に取り込まれるためと考えられる。

【0189】実施例15、16と、比較例20、21とを比べると、実施例15、16では硬化後接着力が効果的に高められた。これは、リン酸アクリレートにより、光照射時のカチオン反応が抑制され、貼合せ時の密着性が維持されていること、光硬化型粘着剤の極性向上及びリン酸アクリレートとエポキシ樹脂との反応によりミクロ相分離が起こり、応力緩和性が高められたことによるものと考えられる。

【0190】特に、酸性基を有するリン酸アクリレートとアクリルゴムを添加した実施例16が最も高い剥離強度を示した。これは、極性基による極性向上による効果と、アクリルゴムによる応力緩和の相乗効果によるものと考えられる。

【0191】また、実施例15、16と比較例20、21とを比較すると、実施例15、16では、貯蔵後の硬化後接着力が貯蔵前の場合と変化がなく、高い貯蔵安定性を示した。これに対して、比較例20、21では、貯蔵後の場合の硬化後接着力が低下していた。これは、実施例15、16では、リン酸アクリレートを共重合体成分として含む（メタ）アクリレート系共重合体が貯蔵時に発生したカチオンを捕獲するため、貯蔵時の硬化反応が抑制されて、被着体貼合せ時の被着体に対する濡れ性が維持されているためと考えられる。

【0192】また、実施例15、16は、比較例7に比

べて優れた耐熱性を示しており、従ってリン酸アクリレートと共重合したことによる耐熱性の低下は認められなかった。これは、リン酸アクリレート部位が、光カチオン重合性化合物とも一部反応し、架橋構造に取り込まれているためと考えられる。

【0193】

【発明の効果】請求項1～7に記載の発明に係る硬化型粘接着剤組成物では、上記粘着性ポリマーが感圧接着性を示すため、大きな圧力を必要とせずに接着作業を行い得る。また、光を照射することにより、カチオン重合反応が進行し、硬化する。従って、最終的に被着体同士を強固に接着することができる。

【0194】また、請求項1に記載の発明では、上記特定のフェノール基含有化合物が上記特定の割合で含有されており、請求項2に記載の発明では、上記特定の化合物C-1が上記特定の割合で含有されており、請求項3に記載の発明では、上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸もしくはポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボキシレートが上記特定の割合で配合されているため、請求項4に記載の発明では、上記ウレタン変性エポキシ樹脂が上記特定の割合で配合されているため、請求項5に記載の発明では、ウレタンアクリレートオリゴマーが上記特定の割合で配合されているため、並びに請求項6に記載の発明では、上記テルペンフェノール樹脂が上記特定の割合で配合されているため、これらの一部がカチオン重合性化合物と反応し、接着硬化物の可撓性が高められると共に、極性も高められる。従って、接着硬化物の被着体に対する剥離強度が効果的に高められる。

【0195】また、これらの添加成分は、貯蔵時に熱などにより発生したカチオンを捕獲するため、貯蔵時の硬化反応の進行を抑制することができ、従って貯蔵安定性が高められる。

*

*【0196】さらに、請求項1～6に記載の各発明において添加されている上記各成分は、硬化と共に硬化物のマトリックスに閉じ込められるため、接着界面にブリードし難い。従って、これらの成分のブリードによる剥離力の低下を生じ難い。

【0197】請求項7に記載の発明では、粘着性ポリマーとして、リン酸（メタ）アクリレートと共重合成分として含む（メタ）アクリレート系共重合体が用いられているので、該リン酸（メタ）アクリレートの一部がカチオン重合性化合物と反応し、それによって硬化後の接着硬化物の可撓性及び極性が高められるので、被着体に対する剥離強度が効果的に高められる。

【0198】また、リン酸（メタ）アクリレートと共重合してなる（メタ）アクリレート系共重合体は、貯蔵中に生じたカチオンを捕獲するので、貯蔵中の硬化反応の進行を抑制することができ、従って貯蔵安定性を高められる。

【0199】また、上記リン酸（メタ）アクリレートと共重合してなる（メタ）アクリレート系共重合体と光カチオン重合性化合物との反応により架橋密度が高められ、それによって接着硬化物の耐熱性が効果的に高められる。

【0200】請求項8に記載の発明に係る硬化型粘接着シートでは、請求項1～7に記載の各発明に係る硬化型粘接着剤組成物を用いて構成されているため、被着体に対して容易に貼付することができ、かつ光の照射により硬化反応を進行させて、被着体同士を強固に接合することができる。しかも、硬化型粘接着シートは、貯蔵安定性に優れているため、長期間保存した場合であっても、その性能を安定に発揮し得る。加えて、シート状とされているため、接着剤を塗布する煩雑な作業を省略することができ、かつ接着剤の塗布が行い難い部分や非常に小さな接着部分に容易に適用することができる。